



ESPAÑA

Se inscribió el Registro de acuerdo
con los datos que figura en la
presente descripción y según el
contenido de la Memoria adjunta,

473536

10 AT

FECHA DE PRESENTACION

21-9-78

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
77-29400	22-9-77	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C, B01J	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO DE DESHALOGENACION DE AMINAS AROMATICAS HALOGENADAS"		
71 SOLICITANTE (S)		
PHILAGRO (PH 1677)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
14-20, rue Pierre Buzet, 69009 Lyon, Francia		
72 INVENTOR (ES)		
Georges BIOLA, Jean FONT y Jean-Claude DAUMAS		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 69.703)		

lfg

1 La presente invención se refiere a un procedi-
miento para fabricar compuestos aromáticos halogenados, por
deshalogenación de derivados correspondientes que llevan
mayor número de átomos de halógeno. Tiene más especialmente
5 por objeto la fabricación de cloroanilinas sustituidas en
meta, sobre todo la dicloro-3,5-anilina, a partir de anili-
nas más cloradas.

Es sabido que la dicloro-3,5-anilina se puede
obtener, según la solicitud de patente francesa 2.162.782,
10 por un procedimiento de deshalogenación de compuestos aromá-
ticos halogenados que conduce a la obtención preferente de
derivados que llevan un número inferior de átomos de halóge-
no, al menos uno de los cuales está situado en posición meta
respecto a una agrupación funcional, en fase vapor, por ac-
15 ción de hidrógeno y en presencia de catalizadores en lecho
fijo o fluidizado, caracterizado porque se ponen en contacto
aminas aromáticas polihalogenadas, o los derivados nitrados
correspondientes, con hidrógeno, a una temperatura compren-
dida entre 280 y 420°C, en presencia de un catalizador de
20 hidrogenación de acción acondicionada, tal como una sal (clo-
ruro, óxido, nitrato, sulfato o cromito) de cobre o platina.

Este procedimiento se caracteriza por su selec-
tividad perfeccionada a derivados aromáticos sustituidos en
posición meta. Sin embargo, la experiencia muestra que pre-
25 senta el importante inconveniente, sobre todo cuando se uti-
lizan compuestos de cobre sobre soporte de alúmina, de re-
querir frecuentes regeneraciones del catalizador como conse-
cuencia de la formación in situ de depósitos carbonosos, re-
sultando estos depósitos carbonosos de la degradación total
de una parte de los productos de partida.

30 La solicitante ha hallado ahora que estos de-

1 pósitos carbonosos se pueden reducir considerablemente por
modificación de al menos una parte del soporte, que compren
de su superficie. Para mayor comodidad, esta modificación
se denominará en lo sucesivo "superficial", estando enten
5 dido que esta designación no es limitativa, siendo lo esen
cial que en el momento de la modificación esté implicada al
menos la superficie.

Por tanto, la presente invención se refiere a
un procedimiento de deshalogenación de compuestos aromáti
10 cos halogenados, aminados o nitrados, que conduce a la ob
tención preferente de derivados que llevan menor número de
átomos de halógeno, al menos uno de los cuales está sustitui
do en posición meta en relación al grupo amino o nitro, en
fase vapor, por acción, a una temperatura comprendida entre
15 280 y 420°C, de hidrógeno en presencia de un catalizador
de hidrogenación de acción acondicionada, depositado sobre
un soporte a base de alúmina, caracterizado porque se utili
za un soporte modificado al menos en superficie, por incor
poración de un metal en forma de una sal o de un óxido, com
20 prendiendo esta incorporación un tratamiento del soporte
con dicha sal u óxido metálico, seguido por calcinación a
una temperatura que va de aproximadamente 500 a 1000°C.

Este soporte así modificado contiene de 0,2
a 30%, y de preferencia de 5 a 20%, en peso, de metal incor
25 porado, en relación al soporte inicial.

El soporte utilizable según la invención se
presenta habitualmente en forma de granos de sílice de fina
granulometría, es decir, de diámetro medio que va de aproxi
madamente 60 a 200, y de preferencia de aproximadamente 80
30 a 100 micras, en el caso de los lechos fluidizados, o de

granulometría más gruesa, del orden de algunos mm, en el caso de los lechos fijos. La superficie específica de los granos está generalmente comprendida entre aproximadamente 20 y 500 m²/g, y de preferencia 60 a 300 m²/g.

5 La primera fase de la incorporación del metal en el soporte se puede efectuar según varias variantes.

La primera consiste en impregnar el soporte con una solución de una sal metálica alcalina, alcalinotérrica o de metal de varias valencias. Esta técnica es particularmente apropiada para los soportes a base de alúmina, combinándose esta con la sal de impregnación tras calcinación, para dar ya sea aluminatos, ya sea soluciones sólidas de alúmina/óxido metálico. Además de las sales de los metales alcalinos y alcalinotérreos, se pueden utilizar ventajosamente las de hierro, níquel, cobalto, cinc y cobre, así como cromo, molibdeno o wolframio. Según esta técnica, se han obtenido buenos resultados con sales de magnesio y de cobre y óxido de cromo.

20 La segunda variante consiste en incorporar el metal según una técnica sol-gel, por mezcla de una sal del metal y una sal de aluminio, gelificación, neutralización con hexametilentetramina del compuesto resultante, con dispersión en finas gotitas en un hidrocarburo caliente, tomando estas últimas una forma esferoidal.

25 Se entiende en particular por "sol de alúmina" toda sal básica de aluminio, de fórmula general - - - -
 $Al_2(OH)_{6-a}X_a$, donde X es al menos uno de los aniones elegidos entre el grupo constituido por los halogenuros, NO_3^- , y ClO_4^- ; se preferirán los hidroxicloruros de aluminio. Estas sales básicas de aluminio se pueden obtener, sobre todo, por

digestión de aluminio metal en el ácido HX o en una solución de AlX_3 , por electrolisis de una solución de sal de aluminio, por neutralización de una sal de aluminio más o menos básica, con una base, y eliminación de la sal formada por reacción de una sal de aluminio con un dador de electrones como el óxido de etileno y eliminación del producto de reacción, por puesta en contacto de una sal de aluminio con un disolvente no miscible con el agua, que contiene una amina alifática de cadena larga, y luego recuperación de la fase acuosa que contiene la sal básica y concentración, por peptización de un gel de alúmina recientemente precipitado, o por ataque de un óxido o hidróxido de aluminio por el ácido HX.

La solución de sol de alúmina contiene 5 a 35% en peso de alúmina, calculado como Al_2O_3 , y presenta una proporción atómica Al/X comprendida entre 1,33 y 2,67. Según una realización preferida, la concentración de alúmina en la solución del sol de partida está comprendida entre 15 y 30% en peso, y la proporción atómica Al/X está comprendida entre 1,60 y 2,20.

La concentración de la solución de hexametilentetramina utilizada según la invención está comprendida entre 15 y 45% en peso, y según una realización preferida es de aproximadamente 30 a 45% en peso.

Se mezcla íntimamente la solución de hexametilentetramina con la solución de sol de alúmina, a una temperatura inferior a la temperatura de gelificación de la mezcla. Esta mezcla se efectúa en proporciones en volumen entre la solución de hexametilentetramina:sol de alúmina comprendidas entre 3:1 y 1:20 aproximadamente, dependiendo

el valor de esta proporción, sobre todo, de la concentración de alúmina y del valor de la proporción atómica Al/X en el sol de partida. Puede ser ventajoso efectuar la mezcla en proporciones tales que esas proporciones en volumen estén comprendidas entre 1:1 y 1:6.

Luego se dispersa la mezcla resultante, en forma de gotitas, en un líquido muy poco miscible con el agua. Se puede utilizar como líquido de formación cualquier líquido o cualquier mezcla de líquidos muy poco miscibles con el agua, de una densidad inferior a la de las gotitas. Se pueden citar a título de ejemplo de líquidos muy poco miscibles con el agua: el petróleo, queroseno, dodecilbenceno, los alcoholes y los disolventes orgánicos en general.

Las gotitas de mezcla gelifican debido a la neutralización de los aniones contenidos en el sol de partida por el amoniaco desprendido en la hidrólisis de la hexametilentetramina. Para obtener, según la invención, una gelificación conveniente de las gotitas, es ventajoso que la concentración de aluminio en la mezcla esté comprendida entre 6 y 12% en peso, y preferiblemente entre 7 y 11%, que además, la proporción molar hexametilentetramina/cloro sea superior a 0,17, y de preferencia esté comprendida entre 0,2 y 0,6, que la temperatura del líquido de formación esté comprendida entre 50 y 105°C, y de preferencia entre 85 y 95°C, y que el tiempo de permanencia en el medio de formación esté comprendido entre 1 segundo y 2 horas aproximadamente.

Tras esta etapa de formación se realiza el envejecimiento de las bolas obtenidas, en el mismo tipo de medio muy poco miscible con el agua que el medio de forma-

ción. Este envejecimiento se realiza a una temperatura inferior a 130°C, y de preferencia comprendida entre 100 y 110°C, y a una presión superior a la presión atmosférica y para la cual se halle mantenida en estado líquido el agua contenida en las esferas de gel. Puede ser ventajoso realizar este envejecimiento a una temperatura comprendida entre 120 y 150°C durante una duración de 10 a 30 horas, y de preferencia 16 a 24 horas.

Esta técnica es particularmente conveniente para la incorporación de óxido de cromo en soportes de aluminio. Así se obtienen, tras calcinación, microbolitas que poseen, respecto al soporte de alúmina en el que se ha incorporado óxido de cromo según la primera variante, es decir, por impregnación, la ventaja de una presentación más homogénea y una resistencia mecánica superior, con aumento, en consecuencia, del comportamiento y de la duración del conjunto catalizador.

Bien entendido, ya se haya efectuado el tratamiento del soporte según la primera o la segunda variante, el soporte tratado se calcina luego a una temperatura que va de 500 a 1000°C, y de preferencia de 800 a 1000°C.

Luego, el soporte así modificado se impregna de manera conocida por sí misma, con una sal (cloruro, sulfato, nitrato, cromito) u óxido de un metal con propiedades de catalizador de hidrogenación de acción acondicionada, tal como, por ejemplo, la plata y de preferencia el cobre, pero se pueden contemplar igualmente otros catalizadores o combinaciones catalíticas de hidrogenación, de eficacia comparable a la sal de los metales antes citados.

Las otras condiciones generales de realiza-

ción del procedimiento según la invención son las siguientes:

Las materias primas se eligen, evidentemente, en función de los productos finales buscados, en el sentido de que se parte de un compuesto aromático que lleve uno o dos átomos de halógeno en posición meta, si se desea fabricar preferentemente un producto que presente este (estos) sustituyente(s). La presencia de al menos un átomo de halógeno en posición orto es necesaria, si se busca la fabricación de aminas sustituidas en meta y orto, aunque, según una característica de la invención, también se puede, a voluntad, eliminar totalmente los sustituyentes en orto. La elección de la materia de partida no tiene más exigencias, es decir que, tenidas en cuenta esas condiciones, se puede recurrir igualmente a derivados cuyo núcleo está total o parcialmente sustituido con átomos de halógeno. Una de las ventajas del procedimiento estriba, desde luego, en el hecho de que permite valorizar ciertos compuestos polihalogenados, sobre todo policlorados, que no tienen por sí mismos una aplicación extensa: así es como, por ejemplo, ciertos isómeros de los tri- y tetraclorobencenos poco utilizados, y de bajo precio de coste, se pueden convertir en tri- y tetracloroanilinas que permiten llegar, según el procedimiento de la invención, a un compuesto tal como dicloro-3,5-anilina; esta se fabrica entonces en condiciones económicamente mucho más ventajosas que cuando se prepara según el método conocido hasta la fecha. Otro ejemplo interesante se refiere a ciertas dicloroanilinas en las que uno de los cloros está en posición meta, sobre todo la dicloro-3,4-anilina, y que se pueden convertir con mejor rendimiento en clo-

ro-3-anilina. Se pueden presentar igualmente casos análogos de valorización de compuestos aromáticos polibromados. Por último, no es necesario que el producto de partida sea puro; se puede utilizar en el procedimiento de la invención una carga que comprende una proporción principal del compuesto elegido para la reacción, al lado de polihalogenoaminas halogenadas diferentemente, o incluso de subproductos. También se pueden utilizar mezclas de dos compuestos o más, destinados a la reacción.

La temperatura es un factor bastante importante, y se debe mantener en la gama de 280 a 420°C, si se quiere trabajar en fase gaseosa de los derivados aromáticos halogenados de partida y obtener la selectividad buscada, y una proporción de conversión conveniente, sin formación sensible de productos indeseables, sobre todo por degradación o craqueo. En el interior de estos límites, el campo de temperatura más especialmente adaptado es función de diversas variables. Primero, los catalizadores a base de plata requieren generalmente una gama relativamente elevada, del orden de 350 a 420°C, mientras que los que son a base de cobre admiten también el campo inferior de temperatura, dentro de los límites de la invención. También se puede jugar con este factor para modificar las proporciones relativas de productos acabados. Así es como, si se quiere aumentar la cantidad relativa de halogeno-3- y/o dihalogeno-3,5-anilina formadas, en relación a la trihalogeno-2,3,5-anilina, es preferible adoptar una temperatura un poco más alta que si no se busca este efecto. Esta misma diferencia se puede volver a hallar cuando se parte de una materia prima con grado de halogenación más o menos grande. Por ser la reac-

ción fuertemente exotérmica, se recomienda evacuar las calorías con el fin de mantener al medio de reacción a una temperatura sensiblemente constante; para ello se recurre a los medios clásicos, tales como enfriamiento mediante fluidos térmicos, u otros. Respecto a ello, la aplicación de la técnica del lecho fluidizado es interesante, ya que evita los recalentamientos locales.

La cantidad de hidrógeno a utilizar en el procedimiento de la invención no constituye un factor determinante, y puede representar, a voluntad, la proporción estequiométrica en relación al número de átomos de halógenos a eliminar, o de preferencia un exceso, pequeño o grande. La reacción transcurre fácilmente, y es muy rápida, como máximo del orden de algunos segundos o incluso fracciones de segundo, y se acomoda perfectamente a la presión atmosférica, aunque evidentemente no se excluya la aplicación de una presión inferior o superior.

Según un aspecto facultativo, pero particularmente ventajoso, del procedimiento de la invención, se preparan in situ las aminas aromáticas polihalogenadas de partida, introduciendo en la zona de deshalogenación los compuestos aromáticos nitrados polihalogenados que sirven para la obtención de dichas aminas; la conversión de los derivados nitrados a anilinas es muy elevada, incluso cuantitativa. Así se pueden fabricar en una sola etapa las aminas buscadas, relativamente poco halogenadas, directamente a partir de compuestos nitrados portadores de mayor número de átomos de halógeno. Un ejemplo de tal modo de operación es, sobre todo, la fabricación de dicloro-3,5-anilina partiendo de nitro-1-tetracloro-2,3,4,5- ó nitro-1-tetracloro-2,3,5,6

-benceno, o de pentacloronitrobenceno.

En la práctica, un medio cómodo para realizar el procedimiento según la invención consiste en introducir hidrógeno y la materia prima halogenada, previamente vaporizada, por la parte inferior de una zona de reacción que contiene un lecho catalítico constituido por partículas de soporte sobre las que está depositado el catalizador, y llevado a la temperatura de reacción, que se mantiene sensiblemente constante. Regulando convenientemente el caudal de introducción de los gases se puede mantener el lecho catalítico en estado fluidizado. Es ventajoso eliminar rápidamente de la zona de deshalogenación los productos formados, con el fin de evitar las reacciones secundarias y los fenómenos de degradación. A la salida del reactor, el efluente gaseoso contiene el gas halohídrico formado en el curso de la reacción, generalmente hidrógeno y materia prima sin transformar, y los compuestos aromáticos resultantes de la deshalogenación, cuya proporción principal está representada por derivados que llevan halógeno en posición meta, mientras que el resto comprende diversos isómeros halogenados y, en su caso, una pequeña proporción de producto no halogenado y de diversas impurezas; estas aminas están presentes, al menos parcialmente, en estado de halohidratos. Esta mezcla se trata, con vistas a la separación de sus constituyentes, por aplicación de técnicas diversas. Un medio ventajoso consiste en poner primero el efluente gaseoso que sale de la reacción en contacto con un líquido o vapor, tal como un alcohol alifático como el metanol, un hidrocarburo como el benceno, o agua, que se halle a una temperatura claramente más baja que dicho efluente, por ejemplo a 100°C o menos,

según el compuesto utilizado, con el fin de condensar rápidamente las anilinas y/o sus halohidratos. Luego se separan los diversos componentes aminados, por ejemplo por cristalización. Las aminas se pueden recuperar en estado libre, si es necesario, por aplicación de los métodos clásicos tales como tratamiento mediante un compuesto básico como sosa, potasa, un carbonato alcalino, etc. También se pueden liberar primero las aminas, y separarlas luego por cristalización o destilación. Si se utiliza agua en esta técnica, se aprovecha además el hecho de que ciertos halohidratos de aminas son insolubles en medio acuoso, mientras que otros son solubles. Así es como, por ejemplo, los clorhidratos de tri- y tetracloroanilinas son prácticamente insolubles, mientras que los de mono- y dicloroanilinas son solubles. Se recoge entonces una solución acuosa en la que están disueltos el gas halohídrico y ciertos halohidratos de anilinas, y que contiene en suspensión, o en forma de precipitados, los halohidratos insolubles. Por una simple operación física o mecánica, tal como filtración o centrifugación, se obtiene entonces una separación entre productos solubles e insolubles. Luego se tratan por separado la fase sólida y la solución, como se ha indicado antes, para aislar los compuestos aminados.

En su caso, la amina de partida no transformada, o halogenoaminas que salen de la reacción, pero no especialmente buscadas - por ejemplo los derivados trihalogenados en el caso de una fabricación que busque esencialmente derivados dihalogenados - se pueden recircular ventajosamente, total o parcialmente, a la zona de reacción, donde se someten de nuevo al procedimiento de deshalogenación se-

gún la invención. La recirculación se puede efectuar con los halohidratos o con las aminas libres.

5 Está claro que no se sale del ámbito de la invención adoptando un modo de realización práctica del procedimiento diferente del expuesto antes, o efectuando el tratamiento del efluente que sale de la deshalogenación por cualquier medio distinto de los que se han descrito antes a título indicativo.

10 Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, hacen resaltar los comportamientos y ventajas del procedimiento según la presente invención.

 En estos ejemplos, las abreviaturas utilizadas son:

15 TTCNB : tetracloronitrobenceno

 TTCA : tetracloroanilina

 TCA : tricloroanilina

 DCA : dicloroanilina

 CA : cloroanilina

20 PCB : pentaclorobenceno

 TTCB : tetraclorobenceno

 A : anilina

Ejemplo 1

25 Preparación de dos catalizadores para lecho fluidizado, cuyo soporte se obtiene según la primera variante.

 Se impregnan 100 g de granos de alúmina flash (tamaño 20 a 100 micras), que tiene una superficie específica de $300 \text{ m}^2/\text{g}$, mediante una solución acuosa de nitrato de magnesio $\text{MG}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de manera que se obtiene un contenido final de 5% en peso de magnesio en relación al cataliza-

30

dor acabado (o sea aproximadamente 5,25% en peso en relación al soporte). El soporte impregnado se calcina luego a 950°C durante 3 horas.

5 Se trabaja de la misma manera con otra muestra de alúmina similar a la primera, pero efectuando la impregnación con una solución acuosa de óxido de cromo (CrO_3) de manera que se obtiene un contenido final de cromo de 10% en peso (o sea aproximadamente 11,1% en peso en relación al soporte). Luego se calcina el soporte impregnado, en las
10 mismas condiciones que antes.

A partir de cada uno de estos soportes modificados se prepara luego, según una técnica clásica, el catalizador, por impregnación del soporte modificado con una solución de cloruro cúprico, de manera que se obtenga un contenido final de cobre de 6% en peso en relación al conjunto
15 "soporte-fase activa", o sea aproximadamente 6,4% en relación al soporte, modificado o no. El soporte impregnado se seca luego a 200°C.

Los catalizadores así obtenidos se designan a continuación, respectivamente: catalizador con magnesio: 1
20 catalizador con cromo: 2

Ejemplo 2

Preparación de un catalizador para lecho fluidizado, cuyo soporte se obtiene según la segunda variante.
25

Se prepara una solución de oxiclорuro de cromo III, por acción de 100 cm³ de HCl al 36% (d = 1,18) sobre 192,3 g de CrO_3 , en presencia de un reductor, y mezcla con una solución que contiene 1243,7 g de oxiclорuro de aluminio $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$. La mezcla se precipita en frío por adi-
30

ción a una solución acuosa de hexametilentetramina. El producto resultante se dispersa luego en finas gotitas, en petróleo a 90°C, mediante una bomba y un surtidor de diámetro apropiado.

5 Haciendo variar el caudal de la bomba y el diámetro del surtidor se puede regular a voluntad el reparto granulométrico de las gotitas formadas. Estas se coagulan en petróleo caliente, tomando la forma esférica.

10 Tras calentamiento durante 21 horas, a 100°C en el baño de petróleo, las microbolas se separan, se lavan con agua, se secan 12 horas a 100°C, y luego se calcinan 4 horas a 900°C, dando lugar a la formación de una solución sólida de "óxido de cromo-alúmina".

15 Este soporte se impregna luego mediante una solución de cloruro de cobre, por una técnica clásica (cámara), y luego se seca a 200°C.

El catalizador obtenido, que contiene 10% de cromo y 6% de cobre, será designado por 3.

Ejemplo 3

20 Por la parte inferior de un reactor tubular provisto de 100 g de granos de catalizador con soporte modificado según la primera variante de la invención (véase, p. ej., grosor: 20 a 100 micras), se introducen en 1 hora 100 g de tetracloro-2,3,4,5-nitrobenceno vaporizado y 75 litros de hidrógeno. La temperatura en el reactor, mantenida sensiblemente constante gracias a enfriamiento con un fluido térmico, es del orden de 310°C.

25 El tiempo de contacto de la mezcla gaseosa con el catalizador es de 3 segundos. El conjunto de la operación dura aproximadamente 4 horas. Desde la parte superior

de la zona de deshalogenación, el efluente de reacción pasa a una columna de lavado con agua; esta arrastra las anilinas y el HCl, mientras que el excedente de hidrógeno es rechazado a la atmósfera. Luego se neutraliza con sosa la masa recuperada en la parte inferior de la columna de lavado, para liberar la parte orgánica, que se analiza por cromatografía en fase vapor y cromatografía en capa delgada.

Los resultados de este análisis figuran en la tabla siguiente, en forma de contenidos de los diversos efluentes, expresados en tanto por ciento en moles.

A título de comparación, se dan los resultados para una operación en las mismas condiciones, con un catalizador con soporte no modificado, R, tal como se describe en la solicitud de patente francesa 2.162.782.

Efluente	Catalizador	Clásico	Según la invención	
		R	1	2
2 3 4 5 TTCNB		1,0	2,3	0,2
2 3 4 5 TTCA		12,2	22,5	21,7
3 4 5 TCA		1,0	3,4	2,0
2 3 4 TCA			1,3	
2 3 5 TCA		36,2	33,3	35,7
3 4 DCA			1,1	
3 5 DCA		42,3	33,1	32,0
3 CA		7,3	2,7	8,4
% de carbono (depósito sobre catalizador)		9,0	5,1	3,2

Esta tabla muestra claramente la importante

reducción del tanto por ciento de carbono depositado sobre el catalizador, con un soporte modificado según la invención, reducción que permite alargar considerablemente la duración de este último. El rendimiento de dicloroanilina-3,5 es inferior al obtenido con el catalizador con soporte clásico, pero esto no es más que un inconveniente secundario, ya que, en el funcionamiento industrial, los gases sin transformar se pueden recircular, y porque el coste de la regeneración del catalizador se hace menos elevado.

5

10

Ejemplo 4

Se trabaja como en el ejemplo precedente, utilizando el catalizador con soporte modificado según la segunda variante de la invención (catalizador nº 3), en comparación con un catalizador con soporte no modificado, R, tal como se describe precedentemente. Los resultados obtenidos están comprendidos en la tabla siguiente:

15

20

25

30

1788

		Catalizadores	R	2	3
Efluentes					
5	2 3 4 5	T T C N B	0,3	0,1	0,2
	2 3 4 5	T T C A	8,2	20,2	18,3
	3 4 5	T C A	1,0	1,6	2,9
10	2 3 5	T C A	30,4	29,4	30,6
	3 5	D C A	37,3	32,0	32,5
	2 5	D C A	2,2		
	3	C A	2,7	5,6	5,5
		P C B	0,5		
		T T C B	0,3		
15	% de C sobre el catalizador		8,0	3,2	2,6
20	% de catalizador desgastado por el roce en una hora, en un ensayo comparativo (norma)		8	6	2

Esta tabla muestra claramente:

- La reducción de dos tercios, por tanto considerable, del depósito de carbono sobre el catalizador proporcionado por el soporte modificado 3 (microbolas de óxido de cromo/alúmina), en relación al soporte no modificado.
- El perfeccionamiento importante de la limitación de la degradación del catalizador por desgaste por el roce a causa de la remoción (por los gases reactivos) del lecho catalítico.

Ejemplo 5

Se trabaja como en el ejemplo 3, con el catalizador 2, excepto en que se introduce en el reactor un volumen igual de dicloro-3,4-anilina vaporizada, e hidrógeno, en proporción molar $H_2/3,4\text{-DCA}$ igual a aproximadamente 5. La reacción se efectúa durante 3 horas a 320°C , con un tiempo de permanencia de 3 segundos.

En esas condiciones, los resultados, expresados siempre en tanto por ciento en moles, se consignan en la tabla siguiente:

Efluentes	% en moles
3,4 D C A	1,4
3,5 D C A	0,49
3 C A	89,32
A	8,7
% sobre el catalizador	3,83

Esta tabla muestra claramente el interés del procedimiento, que permite una transformación casi completa de la dicloro-3,4-anilina a cloro-3-anilina.

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

30

1^a.- Procedimiento de deshalogenación de aminas aromáticas halogenadas, aminadas o nitradas, que conduce a la obtención preferente de derivados que llevan menor número de átomos de halógenos, al menos uno de los cuales está sustituido en posición meta en relación al grupo amino, en fase vapor, por acción, a una temperatura comprendida entre 280 y 420°C, de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación de acción acondicionada, depositado sobre un soporte a base de alúmina, caracterizado porque se utiliza un soporte modificado al menos en superficie, por incorporación de un metal en forma de una sal o de un óxido, comprendiendo esta incorporación un tratamiento del soporte con dichos sal u óxido metálico, seguido por una calcinación a una temperatura que va aproximadamente de 500 a 1000°C.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se utiliza un soporte así modificado, que contiene de 0,2 a 30% en peso de metal incorporado en relación al soporte inicial.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque se utiliza un soporte así modificado, que contiene de 5 a 20% en peso de metal incorporado, en relación al soporte inicial.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se incorpora un metal elegido del grupo que comprende los metales alcalinos y alcalinotérreos, hierro, níquel, cobalto, cinc y cobre, así como cromo, molibdeno o wolframio.

5
5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque el metal incorporado en el soporte es magnesio.

10
6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque la fase activa del catalizador es el cobre.

7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque la fase activa del catalizador es la plata.

15
8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque el tratamiento del soporte con la sal u óxido metálico se efectúa por impregnación de la alúmina mediante dichos sal u óxido metálico.

20
9^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque el tratamiento del soporte con la sal u óxido metálico se efectúa por mezcla de una sal de aluminio y una sal metálica, puesta en forma, gelificación por neutralización del compuesto resultante, con dispersión en finas gotitas esferoidales en un hidrocarburo caliente.

25
30
10^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 9^a, caracterizado porque la calcinación del soporte tratado se efectúa a una temperatura que va aproximadamente de 800 a 1000°C.

11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque las aminas aromáticas polihalogenadas de partida son anilinas di-, tri- o tetra-halogenadas en el núcleo fenilo.

5 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque los átomos de halógeno son átomos de cloro.

10 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque se preparan in situ las aminas aromáticas polihalogenadas de partida, introduciendo en la zona de deshalogenación los compuestos aromáticos nitrados polihalogenados que sirven para la obtención de dichas aminas.

15 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado porque la amina de partida sin transformar, o las halogenoaminas que salen de la reacción, se recirculan total o parcialmente a la zona de reacción.

20 15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque el efluente gaseoso que sale de la reacción se pone en contacto con un líquido o vapor que se halla a una temperatura claramente más baja que dicho efluente.

25 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15ª, caracterizado porque el líquido o vapor es agua o un disolvente orgánico.

17ª.- "PROCEDIMIENTO DE DESHALOGENACION DE AMINAS AROMATICAS HALOGENADAS".

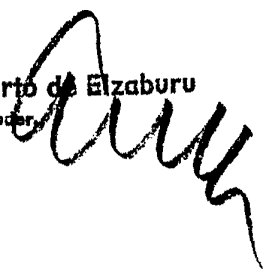
30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21. SET. 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder



5

10

15

20

25

30

1788

CDP/.